

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 8 月 11 日 (11.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/073320 A1

(51) 国際特許分類: C08L 77/06, C08K 3/24, 3/32, 3/38

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/000893

(22) 国際出願日: 2005 年 1 月 25 日 (25.01.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-023957 2004 年 1 月 30 日 (30.01.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大川 由人 (OHKAWA, Yoshihito) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: FLAME-RETARDANT POLYAMIDE COMPOSITION AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: 難燃性ポリアミド組成物およびその用途

(57) Abstract: [PROBLEMS] To provide a polyamide compound which is free from an environmental problem caused by an antimony compound and from a problem in a production process caused by the generation of a gas, which is a main cause of a mold deposit particularly in the case of the combination use with a flame-retardant containing bromine, and is excellent in flame-retardancy, toughness and melt fluidity, and also exhibits good heat resistance and good color stability in a reflow soldering step being required in the surface mounting, and thus is suitable for electric and electronic parts. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] A flame-retardant polyamide composition, characterized in that it comprises 10 to 80 mass % of a polyamide (A), 5 to 40 mass % of a flame retardant (B), 0.5 to 10 mass % of zinc borate and at least one other salt of zinc (C), 0 to 60 mass % of an inorganic reinforcing material (D) and 0 to 5 mass % of a drip preventing agent (E).

(57) 要約: [課題]アンチモン化合物に起因する環境面の問題および、特に臭素を含有する難燃剤と併用した際のモールドデポジットの主原因となるガスの発生による生産面の問題を解決するとともに、難燃性、靱性および熔融流動性に優れ、且つ表面実装に要求されるリフローはんだ工程での耐熱性、色の安定性が良く、電気・電子部品用途に好適なポリアミド組成物を提供すること。[解決手段]ポリアミド (A) 10~80質量%、難燃剤 (B) 5~40質量%、ホウ酸亜鉛と少なくとも1種の他の亜鉛の塩 (C) 0.5~10質量%、無機質強化材 (D) 0~60質量%および、ドリップ防止剤 (E) 0~5質量%からなることを特徴とする、難燃性ポリアミド組成物を提供する。

WO 2005/073320 A1

明 細 書

難燃性ポリアミド組成物およびその用途

技術分野

- [0001] 本発明は、靱性などの機械的特性に優れると共に、熔融流動性が良く、低吸湿性であり、リフローはんだ工程での耐熱性および色の安定性に優れた、アンチモン化合物を使用しないことを特徴とする難燃性ポリアミド組成物、および該組成物から形成された電気・電子部品に関する。
- [0002] さらに詳しくは、本発明は、特に薄肉でコネクタ端子間距離が短いファインピッチコネクタなどの電気・電子部品を形成するのに好適な難燃性ポリアミド組成物、および該組成物から形成される耐熱性に優れたコネクタに関する。

背景技術

- [0003] 従来から電子部品を形成する素材として加熱熔融して所定の形状に成形可能なポリアミドが使用されている。一般に、ポリアミドとしては、6ナイロン、66ナイロンなどが広汎に使用されているが、このような脂肪族ポリアミドは、良好な成形性を有するが、リフローはんだ工程のような高温に晒されるコネクタのような表面実装部品を製造するための原料としては十分な耐熱性を有していない。このような背景から高い耐熱性を有するポリアミドとして、46ナイロンが開発されたが吸水率が高いという問題がある。そのため、46ナイロン樹脂組成物を用いて成形された電気・電子部品は、吸水により寸法が変化することがあり、成形体が吸水していると、リフローはんだ工程での加熱によりブリストア（膨れ）が発生するなどの問題があった。これに対して、テレフタル酸などの芳香族ジカルボン酸と脂肪族アルキレンジアミンとから誘導される芳香族ポリアミドが開発された。これは、66ナイロン、46ナイロンなどの脂肪族ポリアミドに比べてより一層耐熱性、機械的強度、および剛性に優れているのみならず、吸水率も低いという特徴を有している。

ポリアミド樹脂は、本来自己消火性であるが、アンダーライターズ・ラボラトリーズ・スタンダードUL94で規定されているV-0といった高い難燃性や耐炎性が要求される表面実装部品の用途には、難燃剤を配合する必要がある。一般的には、ポリアミドに臭

素化ポリスチレンを難燃剤として配合するとともに、難燃性を向上させることを目的とし、金属酸化物が難燃助剤として用いられており、難燃助剤にアンチモン化合物を用いることによって優れた難燃性を付与することができる。

[0004] しかしながら、アンチモン化合物に関しては環境面において、例えば、MAK(ドイツ最大作業環境濃度)の管理対象物質として挙げられ、さらには発煙性が非常に高いことから、使用形態については制限がある。さらに、EN-71(ヨーロッパ玩具安全規格)の中で管理物質としても挙げられており、その規制が電気・電子部品用途であるコネクタにまでも義務付けられはじめ、非アンチモン化の要求が高い。また、臭素系難燃剤とアンチモン化合物を併用した場合、生産性の面においても、成形時に多量のガスが発生してモールドデポジットの主要原因となることから、頻繁な金型分解清掃などの作業を要され、連続生産性を阻害する要因となっている。また、リフローはんだ工程での熱による樹脂組成物の色の品質低下も問題となっている。

[0005] このような背景から、アンチモン化合物に代わり得るものとして、多くの金属化合物が提案されており、アンチモン化合物の一部、または全部をホウ酸亜鉛で代替した難燃性の樹脂組成物が提案されているが、靱性やリフローはんだ工程での耐熱性および色の安定性が満足できるものではない。

特許文献1:特表2001-501251号公報

特許文献2:特表2002-506905号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、アンチモン化合物に起因する環境面の問題および、アンチモン化合物を臭素系難燃剤と併用した場合のモールドデポジットの主要原因となる成形時のガスの発生による生産面の問題を解決するとともに、難燃性、靱性および熔融流動性に優れ、且つSMT(表面実装)に要求されるリフローはんだ工程での耐熱性、色の安定性が良好な材料であって、電気・電子部品用途に好適であるポリアミド組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、このような状況に鑑みて鋭意研究した結果、特定のポリアミド(A)10-

80質量%、難燃剤(B)5〜40質量%、ホウ酸亜鉛と少なくとも1種の他の亜鉛の塩(C)0.5〜10質量%、無機質強化材(D)0〜60質量%および、ドリップ防止剤(E)0〜5質量%からなる難燃性ポリアミド組成物が、難燃性、靱性および熔融流動性に優れ、且つSMTに要求されるリフローはんだ工程での耐熱性、色の安定性が良い材料であって、電気・電子部品用途に好適であることを見出し、本発明を完成するに至った。

発明の効果

- [0008] 本発明のアンチモンを含まない難燃性ポリアミド組成物を使用することにより、難燃性、靱性および熔融流動性に加え、SMTに要求される耐熱性に優れた成形品を得ることができる。さらに、臭素系難燃剤と併用した際の成形時におけるモールドデポジットの原因となる発生ガス量を著しく低減可能であるため、金型のメンテナンスの頻度を下げることができ連続生産性が大幅に向上することから、工業的価値は極めて高い。

図面の簡単な説明

- [0009] [図1]本発明の実施例および比較例にて実施した、リフロー耐熱性試験のリフロー工程の温度と時間との関係を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

- [0010] 以下、本発明について詳細に説明する。

- [0011] [ポリアミド(A)]

本発明のポリアミド(A)はジカルボン酸成分単位(a-1)とジアミン成分単位(a-2)からなり、温度25℃、96.5%硫酸中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が、0.5〜3dl/g、好ましくは0.5〜2dl/g、さらに好ましくは0.7〜1.3dl/gである。また、DSCで測定した融点は290〜350℃、特に300〜330℃が好ましい。このような範囲にあるポリアミド樹脂では、特に優れた耐熱性を有する。また本発明のポリアミド(A)は、ポリアミド(A)、難燃剤(B)、ホウ酸亜鉛と少なくとも1種の他の亜鉛の塩(C)、無機質強化材(D)、およびドリップ防止剤(E)の総量100質量%に対して、10〜80質量%、好ましくは20〜60質量%の割合が好ましい。

- [0012] [ジカルボン酸成分単位(a-1)]

本発明で使用するポリアミド(A)を構成するジカルボン酸成分単位(a-1)は、テレフタル酸成分単位30〜100モル%、テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸成分単位0〜70モル%、および／または炭素原子数4〜20の脂肪族ジカルボン酸成分単位0〜70モル%であることが好ましい。このうちテレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸成分単位としては、例えばイソフタル酸、2-メチルテレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸およびこれらの組み合わせが好ましい。

[0013] また、脂肪族ジカルボン酸成分単位は、その炭素原子数を特に制限するものではないが、炭素原子数は4〜20、好ましくは6〜12の脂肪族ジカルボン酸から誘導される。このような脂肪族ジカルボン酸成分単位を誘導するために用いられる脂肪族ジカルボン酸の例としては、例えば、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ウンデカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸などが挙げられる。この中でも、アジピン酸が好ましい。

[0014] また、本発明においては、ジカルボン酸成分単位の合計量を100モル%とするとき、テレフタル酸成分単位は、30〜100モル%、好ましくは40〜100モル%、さらに好ましくは40〜80モル%の量で含有され、テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸成分単位は0〜70モル%、好ましくは0〜60モル%、さらに好ましくは20〜60モル%の量で含有され、および／または炭素原子数4〜20、好ましくは6〜12の脂肪族ジカルボン酸成分単位は、0〜70モル%、好ましくは0〜60モル%、さらに好ましくは20〜60モル%の量で含有されることが好ましい。また、本発明においては、ジカルボン酸成分単位(a-1)として、上記のような構成単位とともに、少量、例えば、10モル%以下程度の量の多価カルボン酸成分単位が含まれても良い。このような多価カルボン酸成分単位として具体的には、トリメリット酸およびピロメリット酸等のような三塩基酸および多塩基酸を挙げることができる。

[0015] [ジアミン成分単位(a-2)]

本発明で使用するポリアミド(A)を構成するジアミン成分単位(a-2)は、直鎖および／または側鎖を有する炭素原子数4〜20、好ましくは6〜12の脂肪族ジアミン成分単位、および／または炭素原子数が6〜25、好ましくは6〜18であり、かつ少なくとも1個の脂環族炭化水素環を含むジアミンから誘導される脂環族ジアミン成分単位が

好ましい。

直鎖脂肪族ジアミン成分単位の具体的な例としては、1, 4-ジアミノブタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、1, 11-ジアミノウンデカン、1, 12-ジアミノドデカンが挙げられる。これらの中でも、1, 6-ジアミノヘキサンが好ましい。

[0016] また、側鎖を有する直鎖脂肪族ジアミン成分単位の具体的な例としては、2-メチル-1, 5-ジアミノペタン、2-メチル-1, 6-ジアミノヘキサン、2-メチル-1, 7-ジアミノヘプタン、2-メチル-1, 8-ジアミノオクタン、2-メチル-1, 9-ジアミノノナン、2-メチル-1, 10-ジアミノデカン、2-メチル-1, 11-ジアミノウンデカン等が挙げられる。これらの中では、2-メチル-1, 5-ジアミノペンタンが好ましい。

[0017] また、脂環族ジアミン成分単位としては、1, 3-ジアミノシクロヘキサン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、イソホロンジアミン、ピペラジン、2, 5-ジメチルピペラジン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジシクロヘキシルプロパン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチル-5, 5'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチル-5, 5'-ジメチルジシクロヘキシルプロパン、 α , α' -ビス(4-アミノシクロヘキシル)-p-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(4-アミノシクロヘキシル)-m-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(4-アミノシクロヘキシル)-1,4-シクロヘキサン、 α , α' -ビス(4-アミノシクロヘキシル)-1, 3-シクロヘキサン等の脂環族ジアミンから誘導される成分単位を挙げることができる。これらの脂環族ジアミン成分単位のうちでは、ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジシクロヘキシルメタンが好ましく、特にビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、1, 3-ビス(アミノシクロヘキシル)メタン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン等の脂環族ジアミンから誘導される成分単位が好ましい。

[0018] [難燃剤(B)]

本発明で用いられる難燃剤(B)は、樹脂の燃焼性を低下させる目的で添加するもの

である。難燃剤としては公知のものが利用でき有機系難燃剤が好ましく挙げられるが、中でもハロゲン含有化合物、なかでも臭素を含有する化合物が好適に使用することができる。臭素を含有する難燃剤としては、特に臭素を50〜80質量%、好ましくは60〜70質量%含む臭素系難燃剤が好ましく、臭素化ポリスチレン、ポリ臭素化スチレン、臭素化ポリフェニレンエーテルなどが挙げられる。

[0019] このような臭素化ポリスチレンとしては具体的には、ポリジブロモスチレン、ポリトリブロモスチレン、ポリペンタブロモスチレン、ポリトリブロモ α -メチルスチレンなどが挙げられる。上記のような臭素化ポリスチレンはポリスチレンまたはポリ α -メチルスチレンを臭素化することにより、ポリ臭素化スチレンは臭素化スチレンまたは臭素化 α -メチルスチレンを重合することにより製造される。また、臭素化スチレンとエポキシ基を有するオレフィンとの共重合や、不飽和カルボン酸またはその誘導体をグラフト共重合してもよい。

[0020] また本発明では、ヘキサブロモベンゼン、ペンタブロモエチルベンゼン、ヘキサブロモビフェニル、デカブロモジフェニル、ヘキサブロモジフェニルオキシド、オクタブロモジフェニルオキシド、デカブロモジフェニルオキシド、テトラブロモビスフェノールAおよびテトラブロモビスフェノールA-ビス(ヒドロキシエチルエーテル)、テトラブロモビスフェノールA-ビス(2, 3-ジブロモプロピルエーテル)、テトラブロモビスフェノールA-ビス(ブロモエチルエーテル)、テトラブロモビスフェノールA-ビス(アリルエーテル)などのテトラブロモビスフェノールA誘導体、テトラブロモビスフェノールSおよびテトラブロモビスフェノールS-ビス(ヒドロキシエチルエーテル)、テトラブロモビスフェノールS-ビス(2, 3-ジブロモプロピルエーテル)などのテトラブロモビスフェノールS誘導体、テトラブロモ無水フタル酸、テトラブロモフタルイミド、エチレンビステトラブロモフタルイミドなどのテトラブロモ無水フタル酸誘導体、エチレンビス(5, 6-ジブロモノルボルナン-2, 3-ジカルボキシイミド)、トリス-(2, 3-ジブロモプロピル-1)-イソシアヌレート、ヘキサブロモシクロペンタジエンのディールスアルダー付加物、トリブロモフェニルグリシジルエーテル、トリブロモフェニルアクリレート、エチレンビストリブロモフェニルエーテル、エチレンビスペンタブロモフェニル、エチレンビスペンタブロモフェニルエーテル、テトラデカブロモジフェノキシベンゼン、臭素化ポリフェニレンオキ

サイド、臭素化エポキシ樹脂、臭素化ポリカーボネート、ポリペンタブロモベンジルアクリレート、オクタブロモナフタリン、ペンタブロモシクロヘキサン、ヘキサブロモシクロドデカン、ビス(トリブロモフェニル)フマルアミド、N-メチルヘキサブロモジフェニルアミン等のような臭素系難燃剤を用いることもできる。

[0021] これらの難燃剤は、市販されているものの中から選択することができ、2種以上組み合わせることもでき、中でも特に臭素化ポリスチレンとポリ臭素化スチレンが好ましく用いられる。

[0022] 難燃剤(B)は、難燃剤の種類にもよるが、ポリアミド(A)、難燃剤(B)、ホウ酸亜鉛と少なくとも1種の他の亜鉛の塩(C)、無機質強化材(D)、およびドリップ防止剤(E)の総量100質量%に対して、5〜40質量%、好ましくは10〜35質量%の割合で添加するのが好ましい。

[0023] [ホウ酸亜鉛と少なくとも1種の他の亜鉛の塩(C)]

本発明では、ホウ酸亜鉛と少なくとも1種の他の亜鉛の塩を用いることで、モールドデボジットの主要原因となるハロゲンガスの発生による生産性の問題、難燃性、靱性、熔融流動性、リフローはんだ工程での耐熱性および色の安定性を向上させることができる。ここで、ホウ酸亜鉛としては、 $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ などが挙げられる。また、他の亜鉛の塩としては、 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{ZnO}$ といったリン酸亜鉛、 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 、 ZnSnO_3 といったスズ酸亜鉛、その他モリブデン酸カルシウム亜鉛などから選択することが可能である。ホウ酸亜鉛と少なくとも1種の他の亜鉛の塩(C)は、ポリアミド(A)、難燃剤(B)、ホウ酸亜鉛と少なくとも1種の他の亜鉛の塩(C)、無機質強化材(D)、およびドリップ防止剤(E)の総量100質量%に対して、0.5〜10質量%、好ましくは2〜6質量%の割合で添加するのが好ましい。良好な難燃性をえるためには、添加量は0.5質量%以上であることが好ましく、また良好な機械物性およびリフローはんだ工程での良好な耐熱性を得るためには10質量%以下であることが好ましい。

[0024] さらに、ホウ酸亜鉛と併用する少なくとも1種の他の亜鉛の塩としてはリン酸亜鉛が好ましく、ホウ酸亜鉛とリン酸亜鉛の質量基準の比が1:0.1〜1:5、好ましくは1:2〜1:4、さらに好ましくは1:2.5〜1:3.5である。

[0025] [無機質強化材(D)]

本発明では必要に応じて無機質強化材を用いてもよく、無機質強化材としては 繊維状、粉状、粒状、板状、針状、クロス状、マット状等の形状を有する種々の無機充填材を使用することができる。さらに詳述すると、シリカ、シリカアルミナ、アルミナ、炭酸カルシウム、二酸化チタン、タルク、ワラストナイト、ケイソウ土、クレー、カオリン、球状ガラス、マイカ、セッコウ、ベンガラ、酸化マグネシウムおよび酸化亜鉛などの粉状あるいは板状の無機化合物、チタン酸カリウムなどの針状の無機化合物、ガラス繊維（グラスファイバー）、チタン酸カリウム繊維、金属被覆ガラス繊維、セラミックス繊維、ワラストナイト、炭素繊維、金属炭化物繊維、金属硬化物繊維、アスベスト繊維およびウ素繊維などの無機繊維が挙げられる。このような繊維状の充填剤としては、特にガラス繊維が好ましい。ガラス繊維を使用することにより、組成物の成形性が向上すると共に、熱可塑性樹脂組成物から形成される成形体の引張り強度、曲げ強度、曲げ弾性率等の機械的特性および熱変形温度などの耐熱特性が向上する。上記のようなガラス繊維の平均長さは、通常は、0.1〜20mm、好ましくは0.3〜6mmの範囲にあり、アスペクト比（ L （繊維の平均長さ）/ D （繊維の平均外径））が、通常は10〜5000、好ましくは2000〜3000の範囲にある。平均長さおよびアスペクト比がこのような範囲内にあるガラス繊維を使用することが好ましい。

[0026] これらの充填材は、2種以上混合して使用することもできる。また、これらの充填材をシランカップリング剤あるいはチタンカップリング剤などで処理して使用することもできる。たとえばビニルトリエトキシシラン、2-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-グリシドキシプロピルトリエトキシシランなどのシラン系化合物で表面処理されていてもよい。

[0027] このような無機質強化剤(D)は、ポリアミド(A)、難燃剤(B)、ホウ酸亜鉛と少なくとも1種の他の亜鉛の塩(C)、無機質補強材(D)、およびドリップ防止剤(E)の総量100質量%に対して、0〜60質量%、好ましくは10〜50質量%の割合で添加するのが好ましい。

[0028] [ドリップ防止剤(E)]

本発明では必要に応じてドリップ防止剤を用いても良い。ドリップ防止剤は、燃焼時における熔融樹脂のドリップ（燃焼に際して樹脂が熔融することで液状化して垂れ落

ちること)を防止する目的で添加するものである。ドリップ防止剤としては公知のものが利用でき、ポリオレフィン、テフロン(登録商標)、およびそれらの変成体等が挙げられるが、特に分子内にカルボキシル基、酸無水物基、アミノ基等を有する変性ポリオレフィンが好ましい。変性ポリオレフィンとしては、変性ポリエチレン、変性SEBSなどの変性芳香族ビニル化合物・共役ジエン共重合体またはその水素化物、変性エチレン・プロピレン共重合体などの変性ポリオレフィンエラストマーなどが挙げられる。

[0029] ドリップ防止剤(E)は、ポリアミド(A)、難燃剤(B)、ホウ酸亜鉛と少なくとも1種の他の亜鉛の塩(C)、無機質補強材(D)、およびドリップ防止剤(E)の総量100質量%に対し0〜5質量%、好ましくは0.5〜4質量%の割合で添加するのが好ましい。

[0030] [その他添加剤]

本発明に係る難燃性ポリアミド組成物は、上記のような各成分に加えて本発明の目的を損なわない範囲で、上記以外の耐熱安定剤、耐候安定剤、可塑剤、増粘剤、帯電防止剤、離型剤、顔料、染料、無機あるいは有機充填剤、核剤、繊維補強剤、カーボンブラック、タルク、クレー、マイカなどの無機化合物などの種々公知の配合剤を含有していてもよい。なお、本発明では、通常用いられるハロゲン捕捉剤などの添加剤を用いることもできる。ハロゲン捕捉剤としては、例えばハイドロタルサイトが知られている。特に本発明に係る難燃性ポリアミド組成物は、上記のうち繊維補強剤を含有していることにより、より一層耐熱性、難燃性、剛性、引張強度、曲げ強度、衝撃強度が向上される。

[0031] さらに本発明に係る難燃性ポリアミド組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で他の重合体を含有していてもよく、このような他の重合体としては、たとえばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、エチレン・1-ブテン共重合体、プロピレン・エチレン共重合体、プロピレン・1-ブテン共重合体、ポリオレフィンエラストマーなどのポリオレフィン、ポリスチレン、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、フッ素樹脂、シリコーン樹脂、PPS、LCPなどが挙げられる。

[0032] [ポリアミド(A)の製造方法]

本発明で用いるポリアミド(A)は公知の方法で製造可能であり、ジカルボン酸成分

単位とジアミン成分単位との重縮合により製造することができる。例えば、上記のジカルボン酸成分単位とジアミン成分単位とを 特開2003-128913号公報に記載されているように、触媒の存在下に加熱することにより低次縮合物を得、次いでこの低次縮合物の溶融物に剪断応力を付与することにより重縮合することで製造することができる。

[0033] [難燃性ポリアミド組成物の調整方法]

上記のような各成分から本発明に係る難燃性ポリアミド組成物を製造するには、公知の樹脂混練方法を採用すれば良く、例えば各成分を、ヘンシェルミキサー、Vブレンダー、リボンブレンダー、タンブラーブレンダーなどで混合する方法、あるいは混合後さらに一軸押出機、多軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサーなどで溶融混練後、造粒あるいは粉碎する方法を採用すればよい。

[0034] [難燃性ポリアミド組成物]

上記のような成分からなる本発明のポリアミド組成物は、UL94規格に準じた燃焼性評価がV-0であり、成形時の発生臭素ガス量が0.1ppm以下であり、色の安定性(リフローはんだ工程での耐熱性)が良好である。また、リフロー耐熱温度は260℃以上、好ましくは260-270℃、靱性は40mJ以上、好ましくは40-50mJであり、流動長は60mm以上、好ましくは60-70mmである極めて優れた特徴を有しており、SMTに要求される、優れた難燃性、高い靱性、溶融流動性および耐熱性を有する材料であって、電気・電子部品用途に好適である。

[0035] [成形体]

本発明の難燃性ポリアミド組成物は、圧縮成形法、射出成形法、押出成形法などの公知の成形法を利用することにより、各種成形体に成形することができる。

本発明の難燃性のポリアミド組成物は、耐熱性、靱性および流動性の面に優れており、これらの特性が要求される分野、あるいは精密成形分野の用途に用いることができる。具体的には、自動車用電装部品、電流遮断器、コネクタなどの電気・電子部品、コイルボビン、ハウジング等の各種成形体が挙げられる。

[0036] [コネクタ]

本発明の難燃性ポリアミド組成物は、薄肉流動長試験で示される溶融物の流動性が

良好であり、薄肉部を多数有するコネクタなどの電子部品を効率よく製造することができる。しかも該組成物から製造されたコネクタのような電子部品は靱性が高く、コネクタ接合の際（雄型コネクタの端子を雌型コネクタに挿入する際）などに割れなどが発生しにくい。また、本発明の電子・電気部品は優れた耐熱性を有し、リフローはんだ工程においても熱変形することが少ない。

実施例

[0037] 以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例および比較例において、各性状の測定および評価は以下の方法で実施した。

[0038] <極限粘度 $[\eta]$ >

ポリアミド樹脂0.5gを96.5%硫酸溶液50mlに溶解し、ウベローデ粘度計を使用し、 $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ の条件下で試料溶液の流下秒数を測定し、以下の式に基づき算出した。

$$[\eta] = \eta_{SP} / [C(1 + 0.205 \eta_{SP})], \eta_{SP} = (t - t_0) / t_0$$

$[\eta]$: 極限粘度 (dl/g)、 η_{SP} : 比粘度、C: 試料濃度 (g/dl)、t: 試料溶液の流下秒数 (秒)、 t_0 : ブランク硫酸の流下秒数 (秒)

[0039] <融点>

PerkinElemer社製DSC7を用いて、一旦 330°C で5分間保持し、次いで $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で 23°C まで降温せしめた後、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温して行った。このときの融解に基づく吸熱ピークを融点とした。

[0040] <燃焼性試験>

射出成形で調製した $1/32$ インチ $\times 1/2$ インチ $\times 5$ インチの試験片を用いて、UL94規格(1991年6月18日付のUL Test No. UL94)に準拠して、垂直燃焼試験を行い、難燃性を評価した。

さらに、UL94 V-0の評価基準の一つである、5本の試験片に対する各2回(合計10回)の接炎終了後の有炎燃焼時間の合計がより短いものが、難燃性に優れるとして評価した。尚、UL94でV-0の評価を得るためには、上記の有炎燃焼時間の合計の基準は50秒以下である。

成形機: (株)ソディック プラステック、ツパールTR40S3A、シリンダー温度: NT/C1/C2/C3=330℃/330℃/330℃/325℃、金型温度: 120℃。

[0041] <リフロー耐熱性試験>

射出成形で調製した長さ64mm、幅6mm、厚さ0.8mmの試験片を、温度40℃、相対湿度95%で96時間調湿した。赤外線、および熱風併用型リフローはんだ装置(日本アトム工業(株)製SOLSYS-2011R)を用いて、図1に示す温度プロファイルのリフロー工程を行った。

試験片を厚み1mmのガラスエポキシ基板上に載置すると共に、この基板上に温度センサーを設置して、プロファイルを測定した。図1中、所定の設定温度(aは270℃、bは265℃、cは260℃、dは255℃)まで加熱し、20秒間過熱保持した、試験片が溶融せず、且つ表面にブリスターが発生しない設定温度の最大値を求め、この設定温度の最大値をリフロー耐熱性を有する温度とした。

ここで、上記設定温度とは、リフローはんだを十分に溶融させるために、試験片を20秒間以上加熱保持する温度を意味する。用いるリフローはんだ装置によって異なるが、試験片はリフロー工程においては図1に示すように、上記設定温度よりも10℃程度高い温度にまで加熱されている。

[0042] <曲げ試験(靱性)>

射出成形で調製した長さ64mm、幅6mm、厚さ0.8mmの試験片を用いて、曲げ試験機: NTESCO社製 AB5、スパン26mm、曲げ速度5mm/分で曲げ試験を行い、その試験片を破壊するのに要するエネルギー(靱性)を測定した。

成形機: (株)ソディック プラステック、ツパールTR40S3A、シリンダー温度: NT/C1/C2/C3=330℃/330℃/330℃/325℃、金型温度: 100℃。

[0043] <流動長試験(流動性)>

幅10mm、厚み0.5mmのバーフロー金型に以下の条件で射出した。最初の20ショットは捨て、その後10ショットの流動長(mm)を測定し、平均を求めた。

射出成形機: (株)ソディック プラステック、ツパールTR40S3A

射出圧力: 1000kg/cm²、射出速度: 99%、シリンダー設定温度: NT/C1/C2/C3=330℃/330℃/330℃/325℃、金型温度: 120℃。

[0044] <発生臭素ガス量測定試験>

試料量1.0gをアルゴンガス雰囲気下において、加熱発生ガス装置を使用して密閉石英管内で温度330℃、30分加熱して発生したガスをヒドラジン水溶液に捕集し、イオンクロマトグラフ法により臭素ガス量を測定した。

[0045] <色の安定性試験(熱安定性)>

リフロー耐熱性試験を行った際の、試験片のリフロー耐熱性試験前後の色の変化を目視により評価した。ここで、試験結果は、○:変色を生じない、△:変色を若干生じる、×:著しく変色を生じるとした。

[0046] 実施例、および比較例においては、下記の各成分を使用した。

[0047] [ポリアミド(A)]

組成:ジカルボン酸酸成単位(テレフタル酸:62.5モル%、アジピン酸:37.5モル%)、ジアミン成分単位(1,6-ジアミノヘキサン:100モル%)

極限粘度 $[\eta]$:1.0dl/g

融点:320℃

[0048] [難燃剤(B)]

ポリ臭素化スチレン:GLC(株)製PBS64-HW

臭素含有量:64質量%

[0049] [ホウ酸亜鉛と少なくとも1種の他の亜鉛の塩(C)]

ホウ酸亜鉛: $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$

リン酸亜鉛: $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{ZnO}$

スズ酸亜鉛: ZnSnO_3

モリブデン酸カルシウム亜鉛: ZnCaMoO_4

[0050] [無機質強化材(D)]

ガラス繊維/セントラル硝子(株)製ECS03-615

[0051] [ドリップ防止剤(E)]

マレイン化SEBS:旭化成(株)製タフテックM1913

[0052] 上記以外に、ハイドロタルサイト(協和化学工業(株)製、商品名:DHT-4C)0.3質量部、ワックス(クラリアントジャパン(株)製、商品名:ホスターメントCAV102)0.3

質量部、タルク(松村産業(株)製、商品名:ハイファイラー #100ハクド95)0.7質量部を添加した。

[0053] [実施例1〜実施例7]

上記のような各成分を、表1に示すような量比で混合し、温度320℃に設定した二軸ベント付押出機に装入し、熔融混練してペレット状組成物を得た。次いで、得られたポリアミド組成物について性状を評価した結果を表1に示す。

[0054] [比較例1]

ホウ酸亜鉛と少なくとも1種の他の亜鉛の塩(C)をアンチモン酸ソーダ(日本精鉱(株)製SA-A)に代えて表1の量比とした以外は実施例1同様に行いペレット状組成物を得た。次いで、得られたポリアミド組成物について性状を評価した結果を表1に示す。

[0055] [比較例2〜比較例5]

ホウ酸亜鉛と少なくとも1種の他の亜鉛の塩(C)を表1に示す亜鉛の塩に代えて表1の量比とした以外は実施例1同様に行いペレット状組成物を得た。次いで、得られたポリアミド組成物について性状を評価した結果を表1に示す。

[0056] [表1]

	単位	実施例								比較例				
		1	2	3	4	5	6	7		1	2	3	4	5
ポリアミド (A)	質量%	41	41	41	42	42	42	40		41	41	41	42	42
難燃剤 (B)	質量%	23	23	23	21	21	21	20		24	23	23	21	21
ホウ酸亜鉛 と少なくとも も1種の他の の亜鉛の塩 (C)	ホウ酸亜鉛	1	2	3	1	2	2	2		-	4	-	-	-
	リン酸亜鉛	3	2	1	3	-	-	6		-	-	4	-	-
	スズ酸亜鉛	-	-	-	-	2	-	-		-	-	-	4	-
	モリブデン酸亜鉛	-	-	-	-	-	2	-		-	-	-	-	4
	アンチモン酸ソーダ	-	-	-	-	-	-	-		4	-	-	-	-
無機質強化材 (D)	質量%	30	30	30	30	30	30	30		30	30	30	30	30
ドリップ防止剤 (E)	質量%	1	1	1	2	2	2	1		1	1	1	1	1
燃焼性試験	UL 94 規格評価	-	V-0相当	V-0相当	V-0相当	V-0相当	V-0相当	V-0相当		V-0相当	V-0相当	V-1相当	V-0相当	V-2相当
	有炎燃焼時間の合計	10	15	25	6	8	13	5		4	35	30	15	30
物性	曲げ試験 (靱性)	40	40	40	45	45	40	40		40	42	40	47	38
	リフロー耐熱温度	260	260	260	265	260	260	260		265	260	255	260	260
	流動長	67	64	64	65	70	68	62		60	63	68	75	70
色の安定性 (熱安定性)		△	△	△	○	△	△	△		△	×	△	×	△
発生臭素ガス量		<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1		170	<1	<1	<1	<1

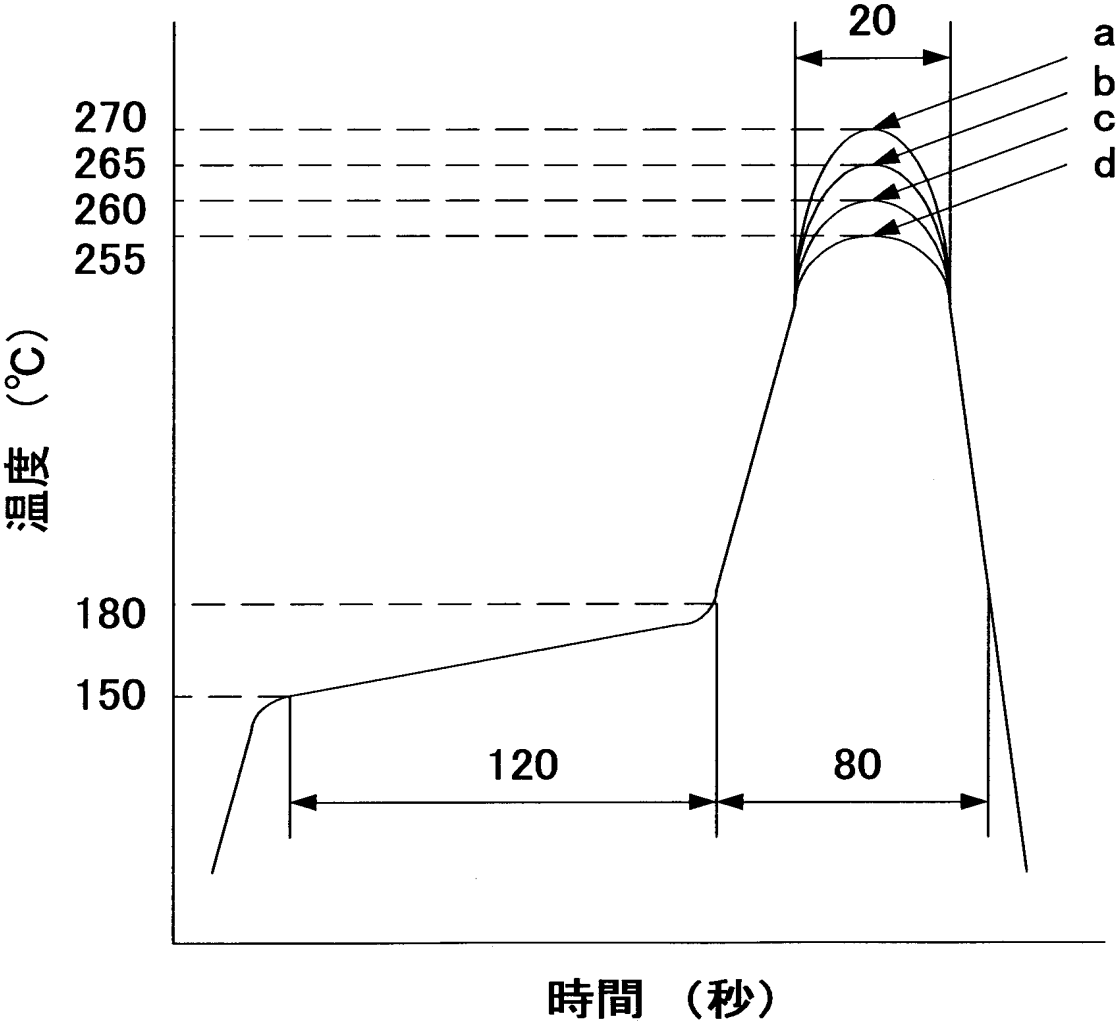
産業上の利用可能性

- [0057] 本発明は、アンチモン化合物に起因する環境面の問題および、特に臭素を含有する難燃剤と併用した際のモールドデポジットの主原因となる成形時のガスの発生による生産面の問題を解決するとともに、難燃性、靱性および溶融流動性に優れ、且つSMTに要求されるリフローはんだ工程での耐熱性、色の安定性が良い材料であって、電気・電子部品用途、あるいは精密成形分野の用途に良好に用いることができる。

請求の範囲

- [1] ポリアミド(A) 10～80質量%、難燃剤(B) 5～40質量%、ホウ酸亜鉛と少なくとも1種の他の亜鉛の塩(C) 0.5～10質量%、無機質強化材(D) 0～60質量%および、ドリップ防止剤(E) 0～5質量%からなる難燃性ポリアミド組成物。
- [2] 他の亜鉛の塩が、リン酸亜鉛、スズ酸亜鉛、モリブデン酸カルシウム亜鉛から選ばれる少なくとも1種である請求項1記載の難燃性ポリアミド組成物。
- [3] ホウ酸亜鉛と他の亜鉛の塩が、ホウ酸亜鉛とリン酸亜鉛であり、ホウ酸亜鉛とリン酸亜鉛の質量基準の比が1:0.1～1:5である請求項1乃至請求項2に記載の難燃性ポリアミド組成物。
- [4] ポリアミド(A)が、(a-1)テレフタル酸成分単位30～100モル%、テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸成分単位0～70モル%および／または炭素原子数4～20の脂肪族ジカルボン酸成分単位0～70モル%とからなるジカルボン酸成分単位(但し、これらジカルボン酸成分単位の合計量は100モル%)と、(a-2)脂肪族ジアミン成分単位および／または脂環族ジアミン成分単位からなるジアミン成分単位とからなる繰返し単位100モル%から構成されることを特徴とする請求項1乃至請求項2に記載の難燃性ポリアミド組成物。
- [5] ポリアミド(A)が、1,6-ジアミノヘキサンをジアミン成分単位の50～100モル%含んでなり、融点が290～350℃、25℃濃硫酸中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.5～3dl/gの範囲内にあることを特徴とする請求項1乃至請求項2に記載の難燃性ポリアミド組成物。
- [6] 請求項1乃至請求項2の何れかに記載の難燃性ポリアミド組成物からなる成形体。
- [7] 請求項1乃至請求項2の何れかに記載の難燃性ポリアミド組成物からなるコネクター。
- [8] UL94に準じた燃焼性評価がV-0であり、成形時の発生臭素ガス量が0.1ppm以下であり、リフロー耐熱温度が260℃以上であり、靱性が40mJ以上であり、流動長が60mm以上である、請求項1乃至請求項2に記載の難燃性ポリアミド組成物。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000893

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08L77/06, C08K3/24, C08K3/32, C08K3/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08L77/00-77/12, C08K3/00-13/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-207053 A (Sankyo Yuki Gosei Kabushiki Kaisha), 31 July, 2001 (31.07.01), Claims 1, 2; Par. Nos. [0056], [0057] (Family: none)	1-8
A	JP 59-189165 A (Imperial Chemical Industries PLC.), 26 October, 1984 (26.10.84), Claims; page 3, upper right column, line 2 to lower left column, line 16 & US 4552912 A & EP 0122699 A2	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 March, 2005 (08.03.05)

Date of mailing of the international search report
29 March, 2005 (29.03.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000893

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-506905 A (E.I. Du Pont De Nemours & Co.), 05 March, 2002 (05.03.02), Claims 1 to 7 & EP 1068263 A1	1-8
A	JP 3-66755 A (BASF AG.), 22 March, 1991 (22.03.91), Claims; page 6, lower left column, line 13 to lower right column, line 14 & EP 0410301 A1	1-8
A	JP 2001-220441 A (Sankyo Kagaku Kabushiki Kaisha), 14 August, 2001 (14.08.01), Claims 1 to 8 (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L77/06, C08K3/24, C08K3/32, C08K3/38

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L77/00-77/12, C08K3/00-13/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2005年
 日本国実用新案登録公報 1996-2005年
 日本国登録実用新案公報 1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-207053 A (三共有機合成株式会社) 2001. 07. 31, 請求項1, 2, 【0056】, 【0057】 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 59-189165 A (インペリアル・ケミカル・インダストリーズ・パブリック・リミテッド・カンパニー) 1984. 10. 26, 特許請求の範囲, 第3頁右上欄2行-左下欄16行 & US 4552912 A & EP 0122699 A2	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 03. 2005

国際調査報告の発送日

29.03.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

加賀 直人

4 J

3347

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2002-506905 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 2002. 03. 05, 請求項 1-7 & EP 1068263 A1	1-8
A	J P 3-66755 A (ビーエーエスエフ・アクチエンゲゼルシャフト) 1991. 03. 22, 特許請求の範囲, 第6頁左下欄 13行-右下欄 14行 & EP 0410301 A1	1-8
A	J P 2001-220441 A (三共化学株式会社) 2001. 08. 14, 請求項 1-8 (ファミリーなし)	1-8